

บทความวิจัย

ผลของเอทธิลีนไธโอยูเรีย (ETU) ต่อสมบัติของ ยางผสมระหว่างยางคลอโรพรีน (CR) และ ยางธรรมชาติ (NR) ที่เสริมแรงด้วยซิลิกา

กรรณิกา หัตถะปะนิตย์^{1, 2*} ชาคกริต สิริสิงห์^{2, 3} และ พงษ์ธร แซ่ฮ้อย^{1, 2}

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลของปริมาณเอทธิลีนไธโอยูเรีย (ETU) ต่อสมบัติต่างๆ ของยางผสมระหว่างยางคลอโรพรีน (CR) และยางธรรมชาติ (NR) ที่มีการเสริมแรงด้วยซิลิกา โดยในการทดลองได้ทำการผสมยางคลอโรพรีนกับยางธรรมชาติที่สัดส่วนการผสมเท่ากับ 75/25 และใช้ซิลิกาเกรด HiSil 255s เป็นสารตัวเติมเสริมแรงในปริมาณ 30 phr จากนั้นจึงทำการปรับเปลี่ยนปริมาณเอทธิลีนไธโอยูเรียจาก 0.0 ถึง 0.9 phr จากการศึกษา พบว่าการเพิ่มปริมาณเอทธิลีนไธโอยูเรียนอกจากจะส่งผลทำให้ยางมีความหนืดสูงขึ้นแล้ว ยังส่งผลทำให้ยางมีอัตราเร็วในการคงรูปและมีระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยงที่สูงขึ้นอีกด้วย ผลการทดลองยังบ่งชี้ว่าการเพิ่มปริมาณเอทธิลีนไธโอยูเรียส่งผลทำให้ยางผสมที่ได้มีค่าโมดูลัส และความแข็งที่สูงขึ้น ส่วนค่าความทนทานต่อแรงดึงนั้นพบว่าเมื่อค่าสูงขึ้นตามการเพิ่มปริมาณของเอทธิลีนไธโอยูเรียจนถึง 0.3 phr หลังจากนั้นก็จะเริ่มลดลง ยิ่งไปกว่านั้น การเพิ่มขึ้นของระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยงตามการเพิ่มปริมาณของเอทธิลีนไธโอยูเรียยังมีส่วนช่วยทำให้ยางผสมมีสมบัติความทนทานต่อน้ำมันที่ดีขึ้น อย่างไรก็ตามพบว่าเมื่อเติมเอทธิลีนไธโอยูเรียในปริมาณที่สูงกว่า 0.3 phr สมบัติการเสียรูปหลังการกดอัดที่อุณหภูมิสูงของยางผสมกลับด้อยลง ทั้งนี้คาดว่าอาจเป็นผลสืบเนื่องมาจากการขัดขวางการเกิด post curing ของเอทธิลีนไธโอยูเรียในระหว่างการศึกษาซึ่งมีการบ่มเร่งที่อุณหภูมิสูง อย่างไรก็ตาม ปรากฏการณ์ดังกล่าวนี้ส่งผลให้ยางผสมมีสมบัติความทนทานต่อการเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากความร้อนสูงขึ้น

คำสำคัญ: ยางธรรมชาติ ยางคลอโรพรีน ยางผสม ซิลิกา เอทธิลีนไธโอยูเรีย

¹ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ อุทยานวิทยาศาสตร์ประเทศไทย จ.ปทุมธานี

²ศูนย์วิจัยและพัฒนาอุตสาหกรรมยางไทย คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล จ.นครปฐม

³ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล

*ผู้นิพนธ์ประสานงาน, e-mail: kannikh@mtc.or.th

Effect of Ethylene Thiourea on Properties of Silica-Filled CR/NR Blend

Kannika Hatthapanit^{1, 2*}, Chakrit Sirisinha^{2, 3}
and Pongdhorn Sae-oui^{1, 2}

ABSTRACT

Effect of ethylene thiourea (ETU) content on properties of silica-filled chloroprene rubber (CR)/natural rubber (NR) blend was investigated. Preparation of the rubber compounds was carried out by blending chloroprene rubber with natural rubber (at the blend ratio of 75/25) in an internal mixer. The amount of reinforcing silica was fixed at 30 phr while the ethylene thiourea content was varied from 0-0.9 phr. After mixing, the compounds were taken for property determination. The results revealed that increasing ethylene thiourea content not only resulted in an increase in Mooney viscosity, but also gave rise to the enhancements of both cure rate and state of cure. It was also found that both modulus and hardness of the blend tended to increase continuously with increasing ethylene thiourea content. The tensile strength appeared to increase slightly with increasing ethylene thiourea content up to 0.3 phr and tended to decrease afterwards. Due to increased crosslink density, oil resistance of the blend was also found to improve with increasing ethylene thiourea content. Surprisingly, compression set at elevated temperature was decreased when ethylene thiourea dosage was over 0.3 phr. This was possibly due to the ability of ethylene thiourea to retard post curing reaction during aging at high temperature. However, such retardation yielded positive effect on heat resistance of the blend.

Keywords: natural rubber, chloroprene rubber, rubber blend, silica, ethylene thiourea

¹ National Metal and Materials Technology Center, Thailand Science Park, Pathumthani

² Research and Development Centre for Thai Rubber Industry, Faculty of Science, Mahidol University, Salaya Campus, Nakornprathom

³ Department of Chemistry, Faculty of Science, Mahidol University

*Corresponding author, email: kannikh@mtc.or.th

บทนำ

ยางคลอโรพรีน (CR) จัดเป็นยางสังเคราะห์ที่มีสมบัติเชิงกลดี เพราะเมื่ออยู่ในสภาวะที่เหมาะสม เช่น ในกรณีที่ได้รับแรงดึง ยางชนิดนี้สามารถตกผลึกได้ (strain-induced crystallizable) ดังนั้น ยางคลอโรพรีนจึงมีค่าความทนทานต่อแรงดึงที่สูงโดยไม่จำเป็นต้องเติมสารตัวเติมเสริมแรง [1] นอกจากนี้เนื่องจากโมเลกุลของยางคลอโรพรีนมีอะตอมของคลอรีนเป็นองค์ประกอบ จึงส่งผลทำให้ยางชนิดนี้มีสมบัติเด่นอื่นๆ อีกหลายประการ เช่น มีความทนทานต่อน้ำมันหรือตัวทำละลายที่ไม่มีขั้วได้ในระดับปานกลางถึงดี สามารถต้านทานต่อการเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากสภาวะอากาศ ความร้อน และโอโซนได้ดี อีกทั้งยังมีสมบัติที่ดีในด้านการทนต่อเปลวไฟอีกด้วย [2] อย่างไรก็ตาม เนื่องจากอะตอมของคลอรีนจะทำให้พันธะคู่ที่มีอยู่ในโมเลกุลมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีต่างๆ ลดลง ด้วยเหตุนี้ยางคลอโรพรีนจึงไม่สามารถเกิดการคงรูปได้โดยใช้กัมมะถันหรือเพอร์ออกไซด์เป็นสารทำให้ยางคงรูปเหมือนเช่นในกรณีของยางไดอีนทั่วๆ ไป [3] ปัจจุบันสารเคมีที่นิยมนำมาใช้ในการคงรูปยางคลอโรพรีนคือโลหะออกไซด์ เช่น ZnO, MgO หรือ PbO เป็นต้น ซึ่งโลหะออกไซด์เหล่านี้นอกจากจะทำหน้าที่เป็นสารทำให้ยางคงรูปแล้ว ยังทำหน้าที่เป็นตัวจับกรดที่ถูกปลดปล่อยออกมาในระหว่างกระบวนการคงรูปหรือกระบวนการบ่มแรงอีกด้วย [4] ส่วนสารตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในการคงรูปยางคลอโรพรีน ได้แก่ เอทิลดีนโรโอยูเรีย (ETU) ซึ่งเมื่อใช้ในปริมาณ 0.3-1 phr ก็จะช่วยให้ยางคงรูปที่ได้มีสมบัติเชิงกลที่ดีและมีความทนทานต่อการเสื่อมสภาพอันเนื่องมาจากความร้อนสูงขึ้น [5-7]

ปัจจุบันเทคโนโลยียางผสมได้เข้ามามีบทบาทมากขึ้นในอุตสาหกรรมยางของไทย เพราะการนำยางมากกว่า 1 ชนิดมาผสมกันนอกจากจะส่งผลทำให้ต้นทุนในการผลิตลดลงแล้ว ยังทำให้ยางผสมที่ได้มีสมบัติบางประการดีขึ้น เช่น การนำยางธรรมชาติไปผสมกับยางคลอโรพรีนก็จะทำให้ยางผสมที่ได้มีสมบัติความยืดหยุ่นและสมบัติการหักงอที่อุณหภูมิต่ำดีขึ้น [8, 9] หรือการนำยางไนไตรล์ (NBR) มาผสมกับยางคลอโรพรีนเพื่อปรับปรุงสมบัติด้านความทนทานต่อน้ำมัน [10, 11] เป็นต้น อย่างไรก็ตาม เนื่องจากยางคลอโรพรีนมีระบบการคงรูปที่แตกต่างกับยางชนิดอื่นๆ ดังนั้นระบบการคงรูปที่ใช้ในยางผสมจึงมีความซับซ้อนมากขึ้น เช่น ในกรณีที่ต้องการคงรูปยางผสมระหว่างยางคลอโรพรีนและยางธรรมชาติ ได้มีการแนะนำให้ใช้กัมมะถันร่วมกับสารอนุพันธ์ของโรโอยูเรียพร้อมทั้งมีการเติมสารตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มไฮดรอกไซด์และกำมะถันลงไปด้วย [12]

เนื่องจากอนุพันธ์ของโรโอยูเรียสามารถทำหน้าที่เป็นสารตัวเร่งปฏิกิริยาในยางคู่ผสมดังกล่าว ด้วยเหตุนี้งานวิจัยนี้จึงเน้นที่จะศึกษาผลของปริมาณเอทิลดีนโรโอยูเรียต่อสมบัติต่างๆ ของยางผสมระหว่างยางคลอโรพรีนและยางธรรมชาติที่มีซิลิกาเป็นสารตัวเติมเสริมแรง โดยยางผสมที่เลือกมาใช้ในการศึกษานี้จะมีสัดส่วนการผสมระหว่างยางคลอโรพรีนและยางธรรมชาติคงที่เท่ากับ 75/25 เพราะจากการศึกษาเบื้องต้นพบว่ายางผสมที่ได้จากสัดส่วนการผสมดังกล่าวมีสมบัติความทนทานต่อน้ำมันและความร้อนอยู่ในเกณฑ์ที่ดี [8]

วิธีการทดลอง

วัสดุ

ยางคลอโรพรีน (CR เกรด W) ที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้ผลิตโดยบริษัท ดูปองท์ ดาว อีลาสโตเมอร์ ซึ่งมีค่าความหนืดมูนนี่ (Mooney viscosity) (ML1+4@100 °C) เท่ากับ 44 MU ส่วนยางธรรมชาติ (NR เกรด STR 5 L) ผลิตโดยบริษัทยูเนียนรับเบอร์โปรดักส์ จำกัด ซิลิกา (HiSil 255s) ที่นำมาใช้เป็นสารตัวเติมเสริมแรงในงานวิจัยนี้มีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 175 m²/g ซึ่งผลิตโดยบริษัทโดกุยาม่าสยามซิลิกา จำกัด สารเคมีชนิดอื่นๆ ที่ใช้เป็นองค์ประกอบในการผสมเคมียาง ได้แก่ บิวทิลเบนโซโรอะโซลซัลฟิनाไมด์ (Santocure-TBBS) ผลิตโดยบริษัทรีไลแอนท์ เทคโนโลยี (Flexsys) จำกัด เอทิลีนโรโอยูเรีย (ETU 22S) และแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ผลิตโดยบริษัท คาวากูชิ จำกัด และบริษัท โคโนชิม่า เคมีคอล จำกัด ตามลำดับ กรดสเตียริก ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) และกำมะถัน (S₈) เป็นสารเคมีที่ผลิตโดยบริษัท เคมีมินคอร์ปอเรชัน จำกัด นอกจากนี้ยังมีน้ำมันไฮดรอลิก (Shell-Tellus 100) ซึ่งได้รับมาจากบริษัท เชลล์ (ประเทศไทย) และโทลูอีน (AR grade) ซึ่งผลิตโดยบริษัท แล็บ แสแกน เอเชีย จำกัด

การเตรียมและทดสอบสมบัติของยางคอมพาวด์ (compounding and testing of rubber compounds)

ตารางที่ 1 แสดงสูตรการผสมเคมีที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ภายหลังจากการออกสูตรจึงได้ดำเนินการผสมเคมียางด้วยเครื่องผสมระบบปิด (Haake-Rheomix 3000p) โดยกำหนดให้อุณหภูมิเริ่มต้นของห้องผสมเท่ากับ 60 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบในการหมุนของโรเตอร์เท่ากับ 40 รอบต่อนาที ระยะเวลาในการผสมเท่ากับ 12 นาที และใช้ fill factor เท่ากับ 0.7 ในการผสมเคมียางได้ทำการบดยางทั้ง 2 ชนิดรวมกันเป็นเวลา 1 นาทีก่อน จากนั้นจึงทำการเติมแมกนีเซียมออกไซด์ร่วมกับกรดสเตียริกและบดผสมต่อเป็นเวลา 2 นาที จึงเติมซิลิกาแล้วบดผสมต่ออีก 5 นาที สุดท้ายจึงทำการเติมซิงค์ออกไซด์ บิวทิลเบนโซโรอะโซลซัลฟิनाไมด์ เอทิลีนโรโอยูเรีย และกำมะถัน เมื่อเสร็จสิ้นการผสมที่นาที่ที่ 12 จึงนำยางคอมพาวด์ที่ได้ไปรีดบนเครื่องรีดแบบ 2 ลูกกลิ้ง (Collin W100T) ให้เป็นแผ่นบางเพื่อระบายความร้อนออกจากยางคอมพาวด์ หลังจากนั้นจึงนำยางคอมพาวด์ที่เตรียมได้ไปวัดค่าความหนืดมูนนี่ด้วยเครื่อง Mooney Viscometer (TechPro-ViscTec+) ตามมาตรฐาน ASTM D1646-87 โดยใช้โรเตอร์ขนาดเล็ก (MS 1+4@100 °C) เนื่องจากยางคอมพาวด์ที่ผสมได้มีความหนืดค่อนข้างสูง และทดสอบลักษณะการคงรูป (cure characteristics) ของยางผสมที่อุณหภูมิ 155 องศาเซลเซียส ด้วยเครื่อง Moving Die Rheometer (MDR, TechPro-RheoTech MD+) โดยบันทึกค่าระยะเวลาในการคงรูปที่เหมาะสม (optimum curing time, t_{c90}) ค่าระยะเวลาสกอร์ช (scorch time, t_{s2}) ค่าแรงบิดต่ำสุด (minimum torque, ML) และค่าแรงบิดสูงสุด (maximum torque, MH)

ตารางที่ 1 สูตรการผสมเคมียาง

องค์ประกอบ	ปริมาณ (phr: part per hundred of rubber)			
	1	2	3	4
ยางคลอโรพรีน (CR)	75	75	75	75
ยางธรรมชาติ (NR)	25	25	25	25
ซิงก์ออกไซด์ (ZnO)	5	5	5	5
กรดสเตียริก	1	1	1	1
แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO)	4	4	4	4
ซิลิกา (Hsisil 255s)	30	30	30	30
TBBS*	1	1	1	1
เอทิลีนไบไฮโดรเรียม (ETU)	0.0	0.3	0.6	0.9
กำมะถัน (S8)	2	2	2	2

หมายเหตุ: * บิวทิลเบนโซิลไดอะโซลซัลฟิเนต (Santocure-TBBS)

การเตรียมและทดสอบสมบัติของยางคงรูป (vulcanization and testing of vulcanizates)

หลังจากทดสอบสมบัติของยางคอมพาวด์เรียบร้อยแล้ว จึงนำยางคอมพาวด์ส่วนที่เหลือไปทำการขึ้นรูปและคงรูปที่อุณหภูมิ 155 องศาเซลเซียส ด้วยเครื่องอัดไฮดรอลิก (Wabash-Genesis G30H15GX) จากนั้นจึงนำยางคงรูปที่เตรียมได้ไปทดสอบสมบัติต่างๆ ได้แก่

1. อัตราส่วนการบวมตัว (swelling ratio) โดยทำการวัดน้ำหนักของชิ้นทดสอบก่อนและหลังแช่ในตัวทำละลายโทลูอีนที่อุณหภูมิห้องเป็นระยะเวลา 72 ชั่วโมง
2. สมบัติแรงดึง (tensile properties) โดยทำการทดสอบตามมาตรฐาน ISO 37 ด้วยเครื่อง Instron universal testing machine (4301 series) ชิ้นทดสอบมีรูปร่างเป็นรูปดัมเบลล์ (type C) ที่มีความหนาประมาณ 2 มิลลิเมตร
3. สมบัติความแข็ง (hardness) โดยทำการทดสอบตามมาตรฐาน ISO 868 ด้วยเครื่องวัดความแข็ง (Wallace Shore A durometer)
4. การเสีรูปหลังการกดอัดที่อุณหภูมิสูง (compression set at elevated temperature) โดยทำการทดสอบตามมาตรฐาน ISO 815 (method B) ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 22 ชั่วโมง ด้วยเครื่องทดสอบ CEAST 6425/000
5. ความทนทานต่อน้ำมัน โดยทำการทดสอบตามมาตรฐาน ISO 1817 ด้วยการนำชิ้นทดสอบไปแช่ไว้ในน้ำมันไฮดรอลิกที่อุณหภูมิห้องเป็นระยะเวลา 7 วัน หลังจากนั้นจึงนำชิ้นทดสอบไปวัดน้ำหนักที่เปลี่ยนไปและทดสอบสมบัติแรงดึง แล้วนำผลการทดสอบที่ได้ไปเปรียบเทียบกับผล

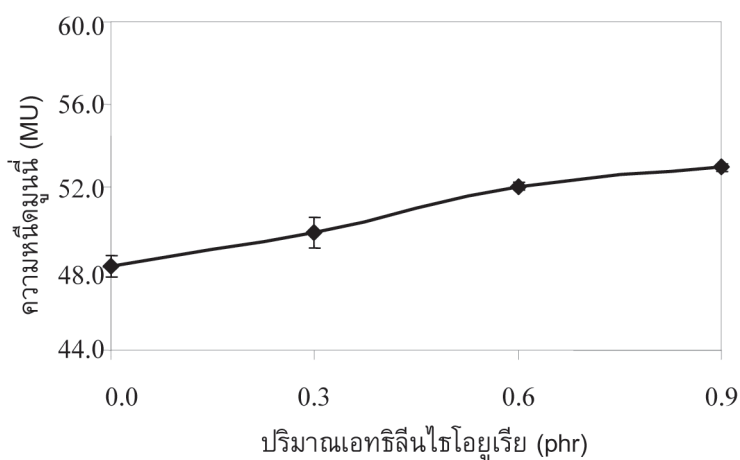
การทดสอบก่อนแช่น้ำมันและรายงานผลการทดสอบในรูปของสมบัติสัมพัทธ์ (อัตราส่วนของสมบัติหลังการบ่มเร่งต่อสมบัติก่อนการบ่มเร่ง)

6. ความทนทานต่อความร้อนของยางคงรูป โดยนำชิ้นทดสอบไปทำการบ่มเร่งในเตาอบ (Elastocon EB 10) ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 72 ชั่วโมง ก่อนที่จะนำชิ้นทดสอบไปทดสอบสมบัติแรงดึงและความแข็ง พร้อมทั้งนำผลการทดสอบที่ได้ไปเปรียบเทียบกับผลการทดสอบก่อนการบ่มเร่งและแสดงผลในรูปของสมบัติสัมพัทธ์

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

ความหนืดมูลนี้และลักษณะการคงรูป

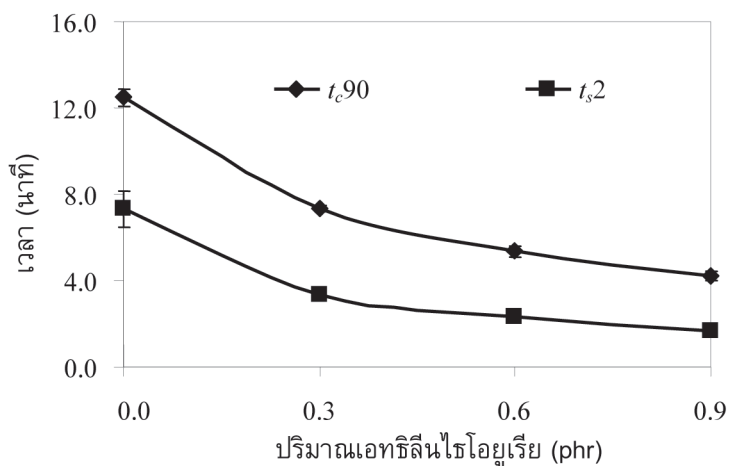
จากรูปที่ 1 ซึ่งแสดงผลของปริมาณเอทิลีนไซโอยูเรียต่อความหนืดของยางคอมพาวด์พบว่า ความหนืดของยางมีแนวโน้มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องตามปริมาณของเอทิลีนไซโอยูเรีย ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวก็สอดคล้องกับผลงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่พบว่าการเพิ่มปริมาณของเอทิลีนไซโอยูเรียส่งผลทำให้ยางคลอโรพรีนที่เสริมแรงด้วยซิลิกามีความหนืดสูงขึ้น [7] อย่างไรก็ตามการเพิ่มขึ้นของค่าความหนืดตามปริมาณของเอทิลีนไซโอยูเรียดังกล่าวยังไม่สามารถอธิบายได้อย่างชัดเจนในขณะนี้



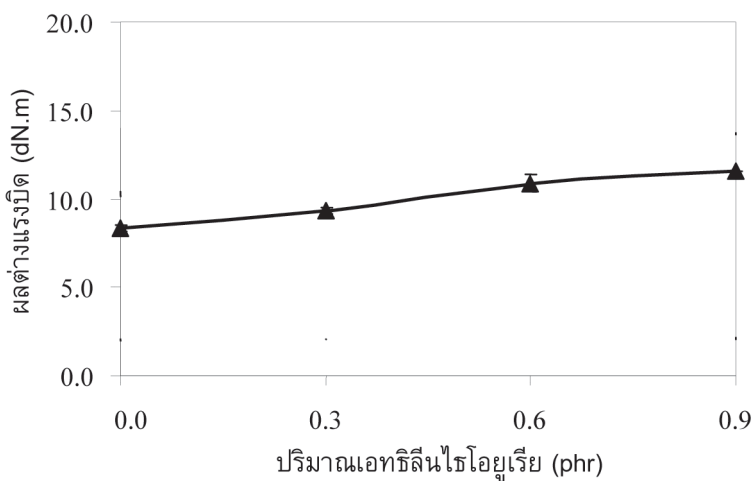
รูปที่ 1 ผลของปริมาณเอทิลีนไซโอยูเรียต่อความหนืดของยางคอมพาวด์

นอกจากปริมาณของเอทิลีนไซโอยูเรียจะส่งผลต่อความหนืดของยางแล้ว ผลการทดลองในรูปที่ 2 และรูปที่ 3 ยังชี้ให้เห็นว่าปริมาณของเอทิลีนไซโอยูเรียส่งผลกระทบโดยตรงต่อลักษณะการคงรูปของยางด้วย ทั้งนี้เนื่องจากเอทิลีนไซโอยูเรียสามารถทำหน้าที่เป็นสารตัวเร่งปฏิกิริยาการคงรูปในยางได้ ดังนั้นการเพิ่มปริมาณเอทิลีนไซโอยูเรียจึงส่งผลให้อัตราเร็วในการคงรูปของยางผสมมีค่าสูงขึ้น ดังจะเห็นได้จากการลดลงของทั้งระยะเวลาสกอรีซและระยะเวลาในการคงรูปที่เหมาะสมยิ่งไปกว่านั้น ผลการทดลองในรูปที่ 3 ยังแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณเอทิลีนไซโอยูเรียส่งผล

ทำให้ค่าผลต่างแรงบิด ($MH - ML$) มีแนวโน้มสูงขึ้น เนื่องจากเป็นที่ทราบกันดีว่าค่าผลต่างแรงบิดแปรผันโดยตรงกับระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยงในยาง [13] ดังนั้น ผลการทดลองดังกล่าวจึงบ่งชี้ว่าการเพิ่มปริมาณเอทิลีนไซโอยูเรียส่งผลทำให้ยางผสมที่ได้มีระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยงที่สูงขึ้น

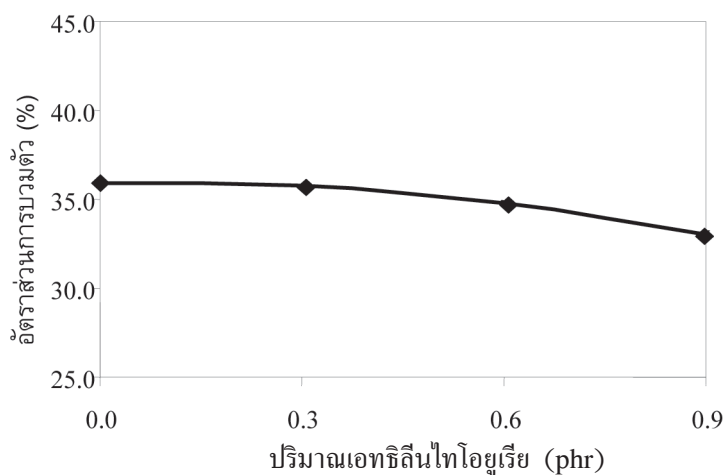


รูปที่ 2 ผลของปริมาณเอทิลีนไซโอยูเรียต่อระยะเวลาสกรอร์ช (t_{s2}) และระยะเวลาของการคงรูปที่เหมาะสม (t_{c90})



รูปที่ 3 ผลของปริมาณเอทิลีนไซโอยูเรียต่อค่าแรงบิดที่ได้จากการทดสอบด้วยเครื่อง MDR

ผลการทดลองดังกล่าวยังสอดคล้องกับผลการทดสอบอัตราส่วนการบวมตัวในตัวอย่างละลายโทลูอีน ดังแสดงในรูปที่ 4 อีกด้วย ซึ่งจากรูปพบว่าอัตราส่วนการบวมตัวในตัวอย่างมีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่องตามปริมาณของเอทิลีนไซโอยูเรีย เนื่องจากเป็นที่ทราบกันดีว่าอัตราส่วนการบวมตัวในตัวอย่างละลายแปรผกผันกับระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยง ดังนั้น ผลการทดลองในรูปที่ 4 จึงยืนยันอีกครั้งว่าการเพิ่มปริมาณเอทิลีนไซโอยูเรียส่งผลทำให้ยางวัลคาไนซ์ที่ได้มีความแน่นของการเชื่อมโยงที่สูงขึ้น



รูปที่ 4 ผลของปริมาณเอทิลีนไซโอยูเรียต่ออัตราส่วนการบวมตัวหลังแช่ในตัวอย่างละลาย

สมบัติเชิงกล (mechanical properties)

ตารางที่ 2 แสดงผลของปริมาณเอทิลีนไซโอยูเรียต่อสมบัติแรงดึง ความแข็ง และการเสียรูปหลังการกดอัดที่อุณหภูมิสูงของยางผสม

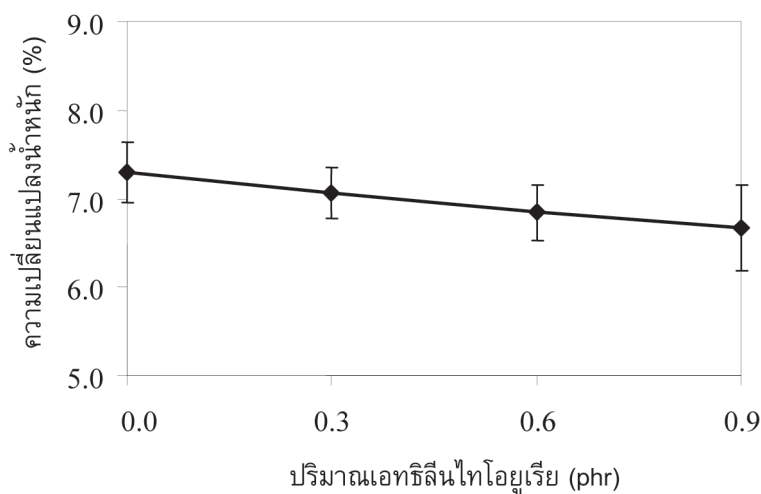
ตารางที่ 2 ผลของปริมาณเอทิลีนไซโอยูเรียต่อสมบัติแรงดึง ความแข็ง และการเสียรูปหลังการกดอัดที่อุณหภูมิสูงของยางผสม

ปริมาณเอทิลีนไซโอยูเรีย (phr)	ความทนทานต่อแรงดึง(MPa)	100% โมดูลัส (MPa)	การยืดตัว ณ จุดขาด(%)	ความแข็ง (shore A)	การเสียรูปหลังการกดอัด(%)
0.0	21.8 ± 1.5	1.16 ± 0.04	801 ± 27	55.2 ± 0.4	40.1 ± 0.7
0.3	24.6 ± 1.8	1.35 ± 0.03	719 ± 13	57.1 ± 0.6	39.8 ± 0.9
0.6	23.6 ± 1.8	1.45 ± 0.05	685 ± 22	58.4 ± 0.4	47.6 ± 0.1
0.9	23.8 ± 1.3	1.58 ± 0.02	660 ± 20	60.7 ± 0.5	49.6 ± 0.2

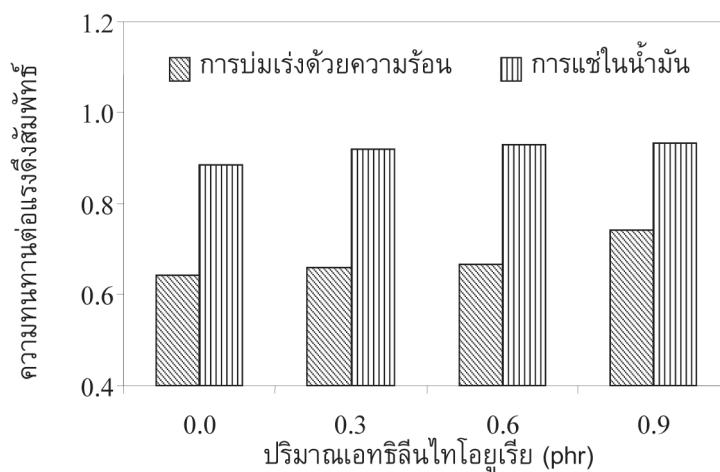
จากตารางจะเห็นว่าค่าความทนทานต่อแรงดึงของยางมีแนวโน้มสูงขึ้นเล็กน้อยเมื่อเติมเอทิลีนไซโอยูเรียลงไปปริมาณ 0.3 phr อย่างไรก็ตามพบว่าเมื่อทำการเติมเอทิลีนไซโอยูเรียลงไปปริมาณที่สูงกว่านี้จะทำให้สมบัติความทนทานต่อแรงดึงของยางด้อยลงเล็กน้อย อย่างไรก็ตามเนื่องจากเอทิลีนไซโอยูเรียส่งผลทำให้ยางผสมมีระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยงสูงขึ้น ดังนั้นค่า 100% โมดูลัสและค่าความแข็งแรงของยางจึงมีแนวโน้มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง ในขณะที่ค่าการยืดตัว ณ จุดขาดกลับมีแนวโน้มลดลงตามการเพิ่มปริมาณของเอทิลีนไซโอยูเรีย เมื่อพิจารณาผลของปริมาณเอทิลีนไซโอยูเรียต่อสมบัติการเสีรูปหลังการกดอัดที่อุณหภูมิสูงของยาง พบว่าการเติมเอทิลีนไซโอยูเรียลงไปปริมาณ 0.3 phr ยังไม่ส่งผลกระทบต่อสมบัติการเสีรูปหลังการกดอัดที่อุณหภูมิสูงของยางผสมอย่างมีนัยสำคัญ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณเอทิลีนไซโอยูเรียให้สูงขึ้นพบว่ายางผสมที่ได้มีสมบัติการเสีรูปหลังการกดอัดด้อยลง เป็นที่น่าสังเกตว่าในทางทฤษฎีแล้ว การเพิ่มปริมาณสารตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งในกรณีนี้คือการเพิ่มปริมาณของเอทิลีนไซโอยูเรียจะส่งผลทำให้ยางมีระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยงสูงขึ้น เพราะฉะนั้นจึงน่าที่จะทำให้ง่ายผสมที่ได้มีความยืดหยุ่นที่สูงขึ้น ซึ่งก็ควรจะส่งผลทำให้ยางผสมมีสมบัติการเสีรูปหลังการกดอัดที่ดีขึ้นตามไปด้วย เพราะสมบัติการเสีรูปหลังการกดอัดจะแปรผันโดยตรงกับระดับความยืดหยุ่นของยาง อย่างไรก็ตาม เนื่องจากในระหว่างการทดสอบสมบัติการเสีรูปหลังการกดอัดนั้น ชิ้นทดสอบจะได้รับการบ่มแรงที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 22 ชั่วโมง ซึ่งในระหว่างการบ่มแรงที่อุณหภูมิสูงนั้น แม้ว่าวัฏภาคของยางธรรมชาติซึ่งเป็นวัฏภาคที่กระจายตัวจะเกิดการเสื่อมสภาพ อันเนื่องมาจากปฏิกิริยาออกซิเดชันซึ่งอาจทำให้โมเลกุลของยางเกิดการตัดขาด (chain scission) แต่ว่าวัฏภาคของยางคลอโรพรีนซึ่งเป็นวัฏภาคต่อเนื่องในยางผสมสามารถเกิดการคงรูปต่อไปได้ เรียกปรากฏการณ์นี้ว่า “post curing” ซึ่งในกรณีที่ไม่มีกรเติมซิลิกาลงไป ปรากฏการณ์ “post curing” ในวัฏภาคของยางคลอโรพรีนก็จะเกิดจากปฏิกิริยา 2 แบบคือ ปฏิกิริยาการคงรูประหว่างโมเลกุลของยางด้วยกันเอง (intermolecular crosslink) และปฏิกิริยาการเกิดวงแหวนภายในโมเลกุลเดียวกัน (intermolecular cyclization) [14] แต่ในกรณีที่มีการเติมซิลิกาลงไป ซิลิกานอกจากจะทำหน้าที่เป็นสารตัวเติมเสริมแรงแล้ว มันยังสามารถทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยาการเกิด post curing ได้อีกด้วย เพราะหมู่ไฮดรอกซิล (Si-OH) ที่มีอยู่บนพื้นผิวของซิลิกาสามารถทำปฏิกิริยาเคมีกับอะตอมของคลอรีนในตำแหน่งอัลไลลิกของยางคลอโรพรีนที่อุณหภูมิสูงได้ ซิลิกาจึงทำหน้าที่เสมือนเป็นสะพานเชื่อมโมเลกุลของยาง ทำให้อะตอมของการเชื่อมโยงในยางคลอโรพรีนมีค่าสูงขึ้น [15, 16] ซึ่งการเกิด post curing ในวัฏภาคของยางคลอโรพรีนดังกล่าวจะช่วยส่งผลในทางบวกต่อสมบัติการเสีรูปหลังการกดอัดที่อุณหภูมิสูง แต่ในกรณีที่มีการเติมเอทิลีนไซโอยูเรียลงไปเอทิลีนไซโอยูเรียจะมีฤทธิ์ในการขัดขวางการเกิด post curing เพราะเอทิลีนไซโอยูเรียจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับหมู่ไฮดรอกซิลบนพื้นผิวของซิลิกา จึงทำให้หมู่ไฮดรอกซิลบนที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยามีปริมาณลดลง การเกิด post curing ในยางคลอโรพรีนที่เสริมแรงด้วยซิลิกาจึงลดลงด้วย [7] ด้วยเหตุนี้ผลการทดลองจึงบ่งชี้ว่าการเพิ่มปริมาณของเอทิลีนไซโอยูเรียส่งผลทำให้สมบัติการเสีรูปหลังการกดอัดที่อุณหภูมิสูงของยางผสมมีแนวโน้มด้อยลง

สมบัติความทนทานต่อน้ำมันและความร้อน (oil and aging resistance)

รูปที่ 5 แสดงผลการวัดน้ำหนักของชิ้นทดสอบที่เปลี่ยนแปลงไปหลังแช่น้ำมันซึ่งจากรูปจะเห็นว่าน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปมีแนวโน้มลดลงตามปริมาณของเอทิลีนไธโอยูเรีย ผลการทดลองนี้ชี้ให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณของเอทิลีนไธโอยูเรียจะส่งผลทำให้ยางผสมมีความทนทานต่อน้ำมันสูงขึ้น

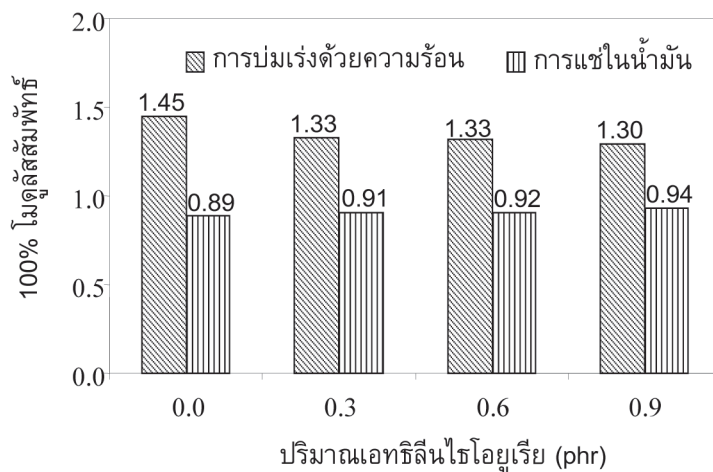


รูปที่ 5 ผลของปริมาณเอทิลีนไธโอยูเรียต่อน้ำหนักที่เปลี่ยนแปลงไปหลังแช่น้ำมัน

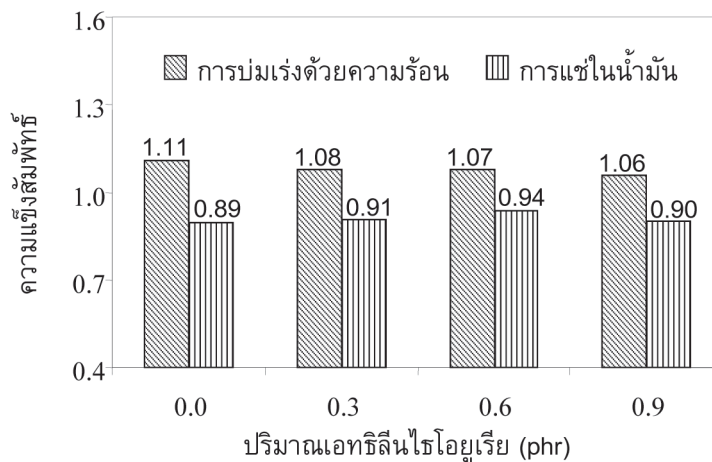


รูปที่ 6 ผลของปริมาณเอทิลีนไธโอยูเรียต่อค่าความทนทานต่อแรงดึงสัมพัทธ์หลังการบ่มเร่งด้วยความร้อน และหลังการแช่น้ำมัน

รูปที่ 6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณเอทิลีนไซโอไอยูเรียและค่าความทนทานต่อแรงดึงสัมพัทธ์ของยางผสม จากรูปพบว่าทั้งการบ่มเร่งด้วยความร้อนและการแช่น้ำมันส่งผลทำให้สมบัติความทนทานต่อแรงดึงของยางผสมมีค่าต่ำลง (ความทนทานต่อแรงดึงสัมพัทธ์มีค่าต่ำกว่า 1) อย่างไรก็ตามการทดลองบ่งชี้ว่าค่าความทนทานต่อแรงดึงสัมพัทธ์มีแนวโน้มสูงขึ้นตามการเพิ่มปริมาณของเอทิลีนไซโอไอยูเรียทั้งในกรณีของการบ่มเร่งด้วยความร้อนและการแช่น้ำมัน สาเหตุหลักที่ทำให้เอทิลีนไซโอไอยูเรียสามารถปรับปรุงสมบัติความทนทานต่อน้ำมันของยางผสมนั้นสามารถเข้าใจได้โดยง่าย เพราะการเพิ่มปริมาณเอทิลีนไซโอไอยูเรียส่งผลทำให้ยางมีระดับของการเชื่อมโยงที่สูงขึ้น ดังนั้น ยางผสมที่ได้จึงมีความทนทานต่อน้ำมันสูงขึ้นตามไปด้วย ส่วนการปรับปรุงสมบัติความทนทานต่อความร้อนของยางผสมตามการเพิ่มปริมาณของเอทิลีนไซโอไอยูเรียนั้นคาดว่าน่าจะเกิดจากความสามารถในการขัดขวางการเกิด post curing ของเอทิลีนไซโอไอยูเรียนั่นเอง เพราะเป็นที่ทราบกันดีว่าแม้ว่าการเกิด post curing จะส่งผลทำให้ยางมีค่าโมดูลัสและความแข็งแรงสูงขึ้น แต่การเพิ่มขึ้นของระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยงดังกล่าวก็อาจก่อให้เกิดผลเสียต่อสมบัติความทนทานต่อแรงดึงได้เช่นกัน เพราะเป็นที่ทราบกันดีว่าค่าความทนทานต่อแรงดึงของยางจะเพิ่มสูงขึ้นตามระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยงจนถึงจุดๆ หนึ่ง หลังจากนั้นค่าความทนทานต่อแรงดึงของยางก็จะเริ่มลดลงตามการเพิ่มขึ้นของระดับความหนาแน่นของการเชื่อมโยง



รูปที่ 7 ผลของปริมาณเอทิลีนไซโอไอยูเรียต่อค่า 100% โมดูลัสสัมพัทธ์หลังการบ่มเร่งด้วยความร้อนและหลังการแช่น้ำมัน



รูปที่ 8 ผลของปริมาณเอทิลีนไฮโอยูเรียต่อค่าความแข็งแรงสัมพัทธ์หลังการบ่มแรงด้วยความร้อนและหลังการแช่น้ำมัน

รูปที่ 7 และ 8 ข้างต้นแสดงผลของปริมาณเอทิลีนไฮโอยูเรียต่อค่า 100% โมดูลัสสัมพัทธ์และความแข็งแรงสัมพัทธ์ของยางผสม จากรูปเมื่อพิจารณาผลของน้ำมันต่อสมบัติของยางผสม พบว่าการนำยางผสมไปแช่น้ำมันที่ไม่มีขี้จะส่งผลทำให้ยางผสมมีค่าโมดูลัสและความแข็งแรงลดลง ซึ่งสังเกตได้จากค่า 100% โมดูลัสสัมพัทธ์และค่าความแข็งแรงสัมพัทธ์ของยางผสมที่มีค่าต่ำกว่า 1 การลดลงของค่าโมดูลัสและความแข็งแรงนี้น่าจะเป็นผลมาจากการแพร่เข้าไปในยางของน้ำมันนั่นเอง ทำให้โมเลกุลของยางเกิดการบวมพองและเคลื่อนไหวได้ง่ายขึ้น ยางจึงมีความแข็งแรงลดลงอย่างใดก็ได้ จากการสังเกตพบว่าทั้ง 100% โมดูลัสสัมพัทธ์และความแข็งแรงสัมพัทธ์ของยางผสมมีค่าต่ำกว่า 1 เพียงเล็กน้อยเท่านั้น (มีค่าประมาณ 0.9) ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวแสดงให้เห็นว่ายางผสมมีความทนทานต่อน้ำมันอยู่ในเกณฑ์ที่ดีมาก ที่เป็นเช่นนี้ เนื่องจากยางผสมคู่นี้มียางคลอโรพรีนเป็นวัฏภาคที่ต่อเนื่อง ซึ่งยางคลอโรพรีนจัดเป็นยางที่มีขี้และสามารถทนทานต่อตัวทำละลายหรือน้ำมันที่ไม่มีขี้ได้ดี จากการสังเกตยังพบว่าค่า 100% โมดูลัสสัมพัทธ์และค่าความแข็งแรงสัมพัทธ์ของยางผสมมีแนวโน้มสูงขึ้นเล็กน้อยตามการเพิ่มปริมาณของเอทิลีนไฮโอยูเรีย ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากการเพิ่มปริมาณเอทิลีนไฮโอยูเรียจะส่งผลทำให้ยางผสมมีระดับของการคงรูปสูงขึ้น ยางผสมที่ได้จึงมีสมบัติความทนทานต่อน้ำมันสูงขึ้นตามไปด้วย

นอกจากนี้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 7 และ 8 ยังบ่งชี้ได้อย่างชัดเจนว่าการบ่มแรงด้วยความร้อนจะส่งผลทำให้ยางผสมมีค่าโมดูลัสและความแข็งแรงสูงขึ้น (ค่า 100% โมดูลัสสัมพัทธ์และค่าความแข็งแรงสัมพัทธ์มีค่าสูงกว่า 1) ซึ่งการเพิ่มสูงขึ้นของค่าโมดูลัสและความแข็งแรงดังกล่าวก็เป็นผลมาจากการเกิด post curing ในวัฏภาคของยางคลอโรพรีนซึ่งเป็นเมทริกซ์นั่นเอง (การเกิด post curing ในวัฏภาคของยางคลอโรพรีนมีผลต่อค่าโมดูลัสและความแข็งแรงของยางมากกว่าการเกิดออกซิเดชันในวัฏภาคของยางธรรมชาติ) เมื่อพิจารณาผลของปริมาณเอทิลีนไฮโอยูเรีย พบว่าทั้งค่า 100% โมดูลัสสัมพัทธ์ และค่าความแข็งแรงสัมพัทธ์ต่างก็มีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่องตามการเพิ่มปริมาณของ

เอทิลีนไธโอยูเรีย ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากเอทิลีนไธโอยูเรียสามารถเข้าไปขัดขวางการเกิด post curing ของยางคลอโรพรีนที่มีการเสริมแรงด้วยซิลิกาอย่างที่กล่าวไว้แล้วก่อนหน้านี้ ดังนั้นจึงพบว่าระดับของการเกิด post curing ในยางผสมจึงมีแนวโน้มลดลงตามการเพิ่มปริมาณของเอทิลีนไธโอยูเรีย

สรุปผลการทดลอง

เนื่องจากเอทิลีนไธโอยูเรียสามารถทำหน้าที่เป็นสารตัวเร่งปฏิกิริยาการรวมตัว ดังนั้นจึงพบว่าอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาการรวมตัวรวมทั้งระดับของการเชื่อมโยงมีแนวโน้มสูงขึ้นตามปริมาณของเอทิลีนไธโอยูเรีย ที่เติมลงไป นอกจากนี้ผลการทดลองยังชี้ให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณเอทิลีนไธโอยูเรียส่งผลทำให้ยางผสมมีความหนืดสูงขึ้น จากการศึกษาผลของปริมาณเอทิลีนไธโอยูเรียต่อสมบัติเชิงกลของยางผสมพบว่ายางผสมมีค่าความทนทานต่อแรงดึงสูงสุดที่ปริมาณเอทิลีนไธโอยูเรียเท่ากับ 0.3 phr การเพิ่มปริมาณเอทิลีนไธโอยูเรียให้สูงขึ้นไม่ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อค่าความทนทานต่อแรงดึงของยาง อย่างไรก็ตามเนื่องจากการเพิ่มปริมาณเอทิลีนไธโอยูเรียส่งผลทำให้ยางมีระดับของการเชื่อมโยงที่สูงขึ้น ดังนั้นจึงพบว่าทั้งค่าโมดูลัสและความแข็งแรงของยางผสมมีแนวโน้มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องตามปริมาณของเอทิลีนไธโอยูเรีย นอกจากนี้ ผลการทดลองยังแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มปริมาณเอทิลีนไธโอยูเรียจะส่งผลทำให้ยางผสมมีสมบัติความทนทานต่อความร้อนและความทนทานต่อน้ำมันสูงขึ้นอีกด้วย

เอกสารอ้างอิง

1. Nagdi, K. 1993. Rubber as an Engineering Materials. New York. Hanser. Chapter 8.
2. Barlow, F. W. 1993. Rubber Compounding. New York. Marcel Dekker. p. 48-53.
3. Hofmann, W. 1980. Rubber Technology Handbook. Munich. Hanser Publishers. Chapter 3.
4. Hofmann, W. 1976. Vulcanization and Vulcanizing Agents. London. Maclaren and Sons. Chapter 3.
5. Akiba, M. and Hashim, A. S. 1997. Vulcanization and Crosslinking in Elastomers. *Progress in Polymer Science* 22: 475-521.
6. Dick, J. S. 2001. Rubber Technology. Munich. Hanser. p. 400-402.
7. Sae-oui, P., Sirisinha, C., Thepsuwan, U. and Hatthapanit, K. 2007. Dependence of Mechanical and Aging Properties of Chloroprene Rubber on Silica and Ethylene Thiourea Loadings. *European Polymer Journal* 43: 185-193.
8. Sae-oui, P., Sirisinha, C. and Hatthapanit, K. 2007. Effect of Blend Ratio on Aging, Oil and Ozone Resistance of Silica-Filled Chloroprene Rubber/Natural Rubber (CR/NR) Blends. *Express Polymer Letters* 1(1): 8-14.

9. Helaly, F. M. and El-Sabbagh, S. H. 2002. Bone Metal Waste and $\text{Ca}(\text{HPO}_4)_2$ as Reinforcing Filler for NR and CR and Their Blends Compared with Conventional White Filler. *Journal of Elastomer and Plastics* 34: 335-348.
10. Abdel-Bary, E. M., Von, S. W. and Helaly, F. M. 2000. Evaluation of the Properties of Some Nitrile-butadiene rubber/polychloroprene Mixes and Vulcanizates. *Polymers for Advanced Technologies* 11(1): 1-8.
11. Moore, M. G. and Aylward, D. 2004. Oil Resistance Elastic Rubber Composite. U.S. Patent No. 6756106.
12. Hofmann, W. 1989. Rubber Technology Handbook. New York. Hanser. Chapter 3.
13. Sae-oui, P., Sirisinha, C., Thepsuwan, U. and Hatthapanit, K. 2006. Role of Silane Coupling Agents on Properties of Silica-Filled Polychloroprene. *European Polymer Journal* 42: 479-486.
14. Miyata, Y. and Atsumi, M. 1989. Zinc Oxide Crosslinking Reaction of Polychloroprene Rubber. *Rubber Chemistry and Technology* 62: 1-32.
15. Choi, S. S. 2002. Improvement of Properties of Silica-Filled Natural Rubber Compounds Using Polychloroprene. *Journal of Applied Polymer Science* 83(12): 2609-2616.
16. Das, A., Debnath, S. C., De, D. and Basu, D. K. 2004. Evaluation of Physical Properties and Curing Characteristics of Silica-Filled Ethylene-Propylene-Diene Terpolymer in the Presence of Chloroprene Rubber. *Journal of Applied Polymer Science* 93: 196-200.

ได้รับบทความวันที่ 24 กรกฎาคม 2550

ยอมรับตีพิมพ์วันที่ 17 ตุลาคม 2550